

⑯ 公開特許公報 (A)

昭58-82717

⑯ Int. Cl.³
B 29 C 27/14
B 32 B 15/08

識別記号
104

府内整理番号
7224-4F
6766-4F

⑯ 公開 昭和58年(1983)5月18日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑯ ポリエスチル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法

光市大字立野436番地の3

⑯ 特 願 昭56-180985

⑯ 発明者 乾恒夫

⑯ 出 願 昭56(1981)11月13日

徳山市西北山7417番地

⑯ 発明者 神田勝美

⑯ 発明者 近藤嘉一

下松市幸町775番地の1

下松市大字末武中1349番地の1

⑯ 出願人 東洋鋼板株式会社

⑯ 発明者 岡村高明

東京都千代田区霞が関一丁目4

柳井市大字柳井4348番地

番3号

⑯ 発明者 南木孝

⑯ 代理人 弁理士 小林正

明細書

1. 発明の名称

ポリエスチル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法

2. 特許請求の範囲

金属板に結晶性飽和ポリエスチル樹脂フィルムをラミネートする際に、金属板の板温を該樹脂の融点 (T_m) ~ $T_m + 160$ ℃になるように加熱し、前記フィルムをラミネート後、60秒以内で冷却し、上層に結晶性飽和ポリエスチル樹脂、下層に結晶化度0~20%の無定形ポリエスチル樹脂の二層構造とし、該無定形ポリエスチル樹脂層の厚みは、全ポリエスチル樹脂層の40%以下で、20μm以下であることを特徴とするポリエスチル樹脂フィルム被覆金属板の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、結晶性飽和ポリエスチル樹脂フィルム被覆金属板の製造法に関し、詳しくは、金属板を用いて、金属板を急速に加熱し、次いでフィルムをラミネートし、上層に結晶性飽和ポリエスチ

ル樹脂層を有し、下層（基体金属板と接触する面）に無定形ポリエスチル樹脂層の二層構造とした。極めて高い生産性をもつ結晶性飽和ポリエスチル樹脂フィルム被覆金属板の製造法に関するものである。

従来から、金属表面に樹脂フィルムを連続的に被覆する方法として、金属表面に接着剤を塗布し長い距離的容量をもつオーブンで加熱（約200℃程度に）し、樹脂フィルムをラミネートして、冷却し、あるいは更に後加热処理を施して冷却する形態が一般的にとられてきた。しかしながら、このような方法は、長いオーブンを設置するには、設備的な問題から限度があり、そのため生産性が極めて低く（速度：20~30 m/min）、生産コストも高く性能も十分でないものであった。

この原因是、接着剤の硬化に時間を要すること、およびフィルムをラミネートし次いで行う金属板の後加热に長時間を要することにより接着剤やフィルムの熱履歴が大きく、熱分解が生じやすく、性能が低下するなどの問題があつた。

一方、結晶性由和ポリエスチルフィルムに接着剤を施設したフィルムを使用する方法もあるが、この方法によると、接着性フィルムを作製するために、製造工程が複雑になり、經濟性の点から問題があつた。

次に、樹脂フィルム被覆金具板の用途面からの要求の傾向をみると、内外装材、電気部品、及び取扱いケース用材、車両内装材、道具及び家庭用品材等が主体であつたが、最近、容器類、特に缶用材料としての使用の可能性がでてきた。すなわち缶用材料は従来ぶりきが主体であつたが、その結晶化もさることながら、缶内容物の突起からぶりきを使用した缶に対しても内面鍛造して用いる傾向が強くなり、他方では飲料缶の耐震性からTin Free Steel（以下TPSという）の使用が増大して可成りの成果を収めており、前述のぶりきとの対比から、TPSの缶用材料としての評価が高くなってきた。しかしながら、TPSの特性（主として耐食性）の面で未だぶりきに及ばない点もあり、結果によ

つてカバーする方向がとられてきたが、結晶性由和ポリエスチルフィルムによる耐食性向上にも限界がある。

一方、コスト低下を目的とし塗装方法の改訂の試み（塗装のコイル状プレコート化）がなされたが、塗料の限定（塗装化性塗料）、凸凹な盤面（シート塗装の4～5倍以上を要する）、低い生産性などの理由でほとんど実用化されていないのが実情である。

本発明は、このような観点から、缶用材料としての有用性に着目するとともに、一般用途に対しても耐食性、炎口性、機械的特性を備えた結晶性由和ポリエスチル樹脂フィルムに着目し、その樹脂フィルム被覆金具板を提供することを目的としたものであつて、次のような特徴と効果を有するものである。

すなわち、基体金属板の加熱焼成のもとに、結晶性由和ポリエスチル樹脂フィルムを金具表面に接着するフィルム被覆金具板の製造法において、帯状基体金属板にフィルムをラミネートする段階に、該金属板を結晶性由和ポリエスチル樹脂フィルム

の凸点あるいはそれ以上の凸度になるように加熱し、その片面あるいは両面に該樹脂フィルムを連続的かつ高速で接着させ、フィルムの上層に結晶性由和ポリエスチル樹脂の状態を維持させながら下層すなわち金属板に接着する接着面が固定形の状態となるような二重構造としたことを特徴とするものである。

本発明の方法は、フィルムをラミネートしたあと長い高価な加熱炉設備の必要もない。また、結晶性由和ポリエスチル樹脂フィルムに接着剤を介して接着することもなく、容易に該金属板にラミネートすることができる。

本発明の方法によって得られた樹脂フィルム被覆金属板は、缶用材料として極めて有効であることは勿論、一般用途に対しても、安価、炎口性、耐食性、機械的特性の優れた素材として広く用いることができる。

以下、本発明の内容について詳しく説明する。まず、本発明の方法に用いる結晶性由和ポリエスチルは、結晶化度が25%以上であることが必

要で、25%以下では耐食性が劣り好ましくない。該結晶性由和ポリエスチルは、次に示す由和多価カルボン酸と由和多価アルコールの合成によって得られる。

由和多価カルボン酸：フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、コハク酸、アゼライン酸、アツビン酸、セバシン酸、ドデカンジオン酸、シフェニルカルボン酸、2,6ナフタレンジカルボン酸、1,4シクロヘキサンジカルボン酸、4水トリメット酸。由和多価アルコール：エテレングリコール、1,4ブタンジオール、1,5ペンタンジオール、1,6ヘキサンジオール、プロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、トリエチレングリコール、ネオベンチルグリコール、1,4シクロヘキサンジメタノール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール。

なお、ここで言う結晶化度とは、一段に用いられているX線回折法により測定した値である。

また上記フィルムに必要な応じて、安定剤、

料、帯電防止剤や防錆剤の様な添加剤を混入させてもかまわない。

次に、本発明の方法に用いる基体金属板としては帶状の銅板（箔を含む）、アルミ板（箔を含む）または該金属板の表面に次のいずれかの表面処理、すなわち

- (a) ; Sn, Zn, Al, Pb, Ni, Cr または Cu のめつき
- (b) ; 上記(a)に示す金属の 2 種以上の複層めつき
- (c) ; 上記(a)に示す金属の 1 種以上を含む合金のめつき
- (d) ; 上記(a)に示す金属の 1 種以上を主成分とする複合めつき

を施した表面処理鋼板等があげられる。

また、上記の基体金属板にクロム酸塩処理あるいはリン酸塩処理を施したものでも使用できる。金属板の加熱温度は結晶性飽和ポリエスチル樹脂フィルムの融点 (T_m) から $T_m + 160$ ℃までにすることが好ましい。

なお、ここで言う融点 (T_m) は示差熱分析に

よつて吸熱ピークから求められるものである。樹脂が 2 層以上の混合物からなり、吸熱ピークが 2 つ以上ある場合は、該樹脂の主成分に起因する吸熱ピークをもつて、 T_m とする。

金属板の加熱温度が融点 (T_m) 以下だと樹脂フィルムの密着性が劣り、 $T_m + 160$ ℃以上だと、樹脂フィルムの熱劣化が著しく、また結晶構造の保持が困難となる。

さらに、加熱時間は 60 秒以下であり好ましくは 10 秒以下が好ましい。60 秒以上になると結晶性飽和ポリエスチル樹脂フィルムは全て無定形の状態となりフィルム被覆鋼板の耐食性を著しく低下させるので好ましくない。

結晶性飽和ポリエスチル樹脂フィルムを接着剤として使用するものに特公昭49-34180がある。この方法は結晶性飽和ポリエスチルを殆んど全て無定形のポリエスチルに変化させ、接着剤として金属板と金属板を貼り合わせるものである。

本願の発明のように上層に結晶性ポリエスチル樹脂であれば、耐食性及び機械特性にすぐれてお

り、下層が無定形ポリエスチル樹脂であれば金属板との密着性がすぐれている。また上述のように 2 層構造を有しておれば耐食性、密着性、機械特性のすべてにすぐれたフィルム被覆鋼板が得られる。

前述したように、結晶性飽和ポリエスチル樹脂フィルムを用いて、2 層構造としたフィルム被覆鋼板を得るためにには、結晶性飽和ポリエスチル樹脂は加熱条件によつて無定形に変化することから前述の加熱条件は特に重要であり、好ましくは無定形ポリエスチルの層はできるだけ薄くすることが望まれる。なおここで言う無定形ポリエスチルとは結晶化度が 20 %以下のポリエスチルを示す。フィルムの厚みは特に制限されないが、5 ~ 100 μm が一般的であり、そのなかで加熱によつて結晶化度が 20 %以下の無定形ポリエスチルに変質させるものは全厚みの 40 %以下及び 20 μm 以下に抑えることが望ましい。40 %以上又は 20 μm 以上になると 100 ℃以上の蒸気中にさらすような耐食性試験において、白化現象が著しく、特性が

悪くなる傾向がみられる。また、無定形ポリエスチル樹脂層は 100 %無定形である必要はないが、該層の結晶化度は 20 %以下にする必要がある。20 %以上になると密着性が低下するので好ましくない。

また加熱方法としては、高速かつ連続に被覆金属板を得るには、金属板を急速に加熱し、フィルムの接着条件に対応する板温にする必要がある。この急速加熱にはオーブン加熱、赤外線加熱、高周波加熱、および抵抗加熱等があり、いずれの方法でもよいが所定の板温まで金属板を加熱する必要がある。エネルギー効率がよく、効果的な急速加熱法について検討した結果、好ましくは 1 ~ 20 秒であることが望ましい。またフィルム被覆後、フィルムの特性に応じ急冷することが好ましい。また冷却方法に関しては、水冷、液体窒素による冷却やその他の方法で行つてもよいが、好

ましくは0~90°Cの水浴中で1秒以内にベースフィルムの凸点以下にすることが望ましい。

以上のように同記金口板、フィルムを用いて抵抗加熱により高溫ラミネートされた被覆金口板は耐食性、接着性に關しても、一般的な條件あるいは結晶性由和ポリエスチル樹脂フィルムに接着剤を介して加熱法により製造したものに比し、一般と較れたものである。

以下に、実験例を示してその効果を説明する。

実験例1

通常クロム酸処理を行い、金口板の片面（フィルム設置面）に金口クロム（100マ/ガ）を下口に、クロム水和酸化物（15マ/ガ、クロムとして）を上口に形成させ、一方の片面に金口クロムのみ（100マ/ガ）を形成させためつき板（板幅：1m、板厚：0.2口）に結晶性由和ポリエスチルフィルム（ICI社製、商品名：メリネットクスS、20μm）を、以下の条件でラミネートを行い被覆金口板を得た。

作成条件

- (1) 加熱方式：抵抗加熱
 - (1) 凸圧（コンダクターロール間）：150V
 - (2) 仮接合時の金口板の温度：240°C
 - (3) 冷却直前の金口板の温度：280°C
- (2) 抵抗加熱による昇温から凸正凸対までの昇温時間：6秒
- (3) ラミネート後冷却までの時間：2秒

- (2) ラミネート速度：200m/min

上記の条件で作成した被覆金口板を20分延伸後180°側面試験（引張速度：100ロ/min）を行った結果、フィルムが破断し、剥離不可能で接着性は良好であった。またフィルム設置面の耐食性試験として、被覆金口板を深敷き（膜り比：2.0）して得た缶（内面：フィルム設置面）にPH2.2に調整したクエン酸水溶液（50cc）を充填後、55°Cの密閉気中に1ヶ月放置した結果、内容物への鉄イオンの溶出量は0.1ppm以下であった。なお、基体金口板面に接する部分には不定形ポリエスチル層が約2μm形成され、その結晶化

度は5%であった。

また、オープン加熱により、ラミネート後さらに260°Cで1分間加熱したものは、殆んどすべて不定形ポリエスチルに変質し、同記と同様な鉄の溶出試験では12ppmの鉄イオンが溶出した。

実験例2

Snめつき（2.8g/g）した金口板（板幅：1m、板厚：0.15口）を赤外線加熱により加熱後、直ちに結晶性由和ポリエスチルフィルム（双面型、商品名：ルミラーP、50μm）をラミネート後、急冷し被覆金口板を得た。

作成条件

- (1) 加熱方式：赤外線加熱
 - (1) 冷却直前の金口板の温度：300°C
 - (2) ラミネート後冷却までの時間：10秒
- (2) ラミネート速度：100m/min

上記の条件で作成した被覆金口板を20分延伸後、180°側面試験を行った結果、フィルムが破断し、剥離不可能で接着性は良好であった。またフィルム設置面の耐食性試験として、実験例1と

同様にして得た缶にPH2.2に調整したリン酸水溶液（50cc）を充填後、55°Cの密閉気中に1ヶ月放置した結果、内容物への鉄イオンの溶出量は0.42ppmであった。さらにフィルム非設置面の耐食性試験としてJISZ2371により塩水噴霧試験を行った結果、12hr後も赤斑の発生は認められなかつた。なお、基体金口板面に接する部分には不定形ポリエスチル層が約1.0μm形成され、その結晶化度は10%であった。

実験例3

西面にNiめつき（4.5g/g）した金口板（板幅：1m、板厚：0.32口）に通常クロム酸処理を行った片面（フィルム設置面）に金口クロム（6.0マ/ガ）を下口に、クロム水和酸化物（8マ/ガ、クロムとして）を上口に形成させた金口板を用いて結晶性由和ポリエスチルフィルム（ICI社製、商品名：メリネットクス377、20μm）を以下の条件でラミネートを行い被覆金口板を得た。

作成条件

- (1) 加熱方式：抵抗加熱

- (1) 電圧（コンダクターロール間）：115V
- (2) 仮接着時の金属板の温度：240°C
- (3) 冷却直前の金属板の温度：320°C
- (4) 抵抗加熱による常温から適正温度までの昇温時間：12秒
- (5) ラミネート後冷却までの時間：1秒

(2) ラミネート速度：100 m/min

上記の条件で作成した被覆金属板を20%延伸後、180°剥離試験（引張速度：100 mm/min）を行った結果、フィルムが破断し、剥離不可能で接着性は良好であった。またフィルム被覆面の耐食性試験として、実施例1と同様にして得た缶にPH2.2に調整した酢酸水溶液（50°C）を充填後、55°Cの雰囲気中に1ヶ月放置した結果、内容物への鉄イオンの溶出量は0.1 ppm以下であった。

さらにフィルム非被覆面の耐食性試験として、JIS Z 2371により試験を行った結果、15hr後も赤銹の発生は認められなかつた。

(2) ラミネート速度：100 m/min

上記の条件で作成した被覆金属板を20%延伸後180°剥離試験（引張速度：100 mm/min）を行った結果、フィルムが破断し、剥離不可能で接着性は良好であった。また缶成型時の缶外面の耐食性試験として、フィルム非被覆面をJIS Z 2371により試験を行った結果、20hr後も赤銹の発生は認められなかつた。

なお、基体金属板面に接触する部分には無定形ポリエスチル層が約20 μm形成され、その結晶化度は20%であった。

実施例5

クロメート処理（Cr：3 μm）した50 μmの压延鋼板を用いて、結晶性飽和ポリエスチル（I C I社製、商品名：メリネットクスO、20 μm）を以下の条件でラミネートを行い被覆金属板を得た。

作成条件

(1) 加熱方式：誘導加熱

- (1) 冷却直前の金属板の温度：280°C
- (2) ラミネート後冷却までの時間：10秒

実施例4

軟鋼板の両面にZn-Ni合金めつき（Zn：1.4 μm、Ni：1.2 μm）した金属板（板幅：1m、板厚：0.32mm）に電解クロム酸処理を行い片面（フィルム被覆面）に金属クロム（30 μm）を下層に、クロム水和酸化物（10 μm、クロムとして）を上層に形成させ一方の片面は金属クロム（60 μm）を下層にクロム水和酸化物（5 μm、クロムとして）を上層に形成させた金属板を用いて、結晶性飽和ポリエスチルフィルム（帝人製、商品名：W3030、60 μm）を以下の条件でラミネートを行い被覆金属板を得た。

作成条件

(1) 加熱方式：抵抗加熱

- (1) 電圧（コンダクターロール間）：100V
- (2) 仮接着時の金属板の温度：120°C
- (3) 冷却直前の金属板の温度：250°C
- (4) 抵抗加熱による常温から適正温度までの昇温時間：12秒
- (5) ラミネート後冷却までの時間：20秒

(2) ラミネート速度：2.0 m/min

実施例1と同様な剥離試験と耐食性試験を行った結果、実施例1と同様なすぐれた結果が得られた。

実施例6

クロメート処理（Cr：1 μm）した100 μmのアルミニウム箔を用いて、結晶性飽和ポリエスチル（東洋紡製、商品名：E-5000、50 μm）を以下の条件でラミネートを行い被覆金属板を得た。

作成条件

(1) 加熱方式：ガスオーブン加熱

- (1) 冷却直前の金属板の温度：280°C
- (2) ラミネート後冷却までの時間：5秒

(2) ラミネート速度：50 m/min

実施例1と同様な密着性試験及び耐食性試験を行った結果、実施例1と同様に密着性にすぐれ、またアルミニウムイオンの溶出量は0.5 ppmであった。

実施例 7

クロメート処理 (Cr : 3 mg/m^2) した 0.25 mm の軟鋼板に実施例 1 と同様な方法で結晶性飽和ポリエスチルフィルム (東レ製, 商品名: ルミラ S10, 20 μm) のラミネートを行い被覆金属板を得た。

基体金属板面に接触する部分には無定形ポリエスチル層が約 1 μ 形成され、その結晶化度は 3 % であった。また、実施例 1 と同様な剝離試験及び鉄溶出試験を行ったところ実施例 1 とほぼ同様なすぐれた結果が得られた。

特許出願人 東洋鋼板株式会社
代理人 小林 正

